

## 室内空気中の未規制化学物質の検索と同定： ジクロロメタン濃度の調査と発生源の検索

Survey of Nonregulated Indoor Air Chemicals :  
Concentration of Dichloromethane and Elucidation of the Emission Source

小林 智 小島 弘幸 武内 伸治 神 和夫

Satoshi KOBAYASHI, Hiroyuki KOJIMA, Shinji TAKEUCHI and Kazuo JIN

High concentration of dichloromethane was detected in newly built houses. Emission source of dichloromethane was surveyed by a simplified chamber method using thin layer chromatography developing chamber. Laminated veneer lumber (LVL) used for bases and pillars of houses was turned out to be the emission source. Dichloromethane was used as solvent to penetrate antiseptics into LVL by the manufacturer.

Time course of dichloromethane concentration in indoor air and the effect of ventilation were investigated. Taking 2 to 3 months until dwelling after the completion of construction and performing constant ventilation are fairly effective to decrease dichloromethane concentration. However, restriction of dichloromethane usage as solvent of house construction is more important and it is preferable to set a guideline value for indoor dichloromethane.

Key words : volatile organic compounds (VOCs, 揮発性有機化合物) ; indoor air pollution (室内空気汚染) dichloromethane (ジクロロメタン) ; emission source (発生源)

### 目 的

わが国では1990年代以降、住宅の構造や生活様式の変化に伴い、住宅等における室内空気質の悪化が懸念され、居住環境が人々の健康に及ぼす影響が注目されている<sup>1)</sup>。建物内に居住することによる様々な体調不良は「シックハウス症候群」と呼ばれているが<sup>2-4)</sup>、建材・内装材、家具などから放散するホルムアルデヒド、トルエンなど揮発性有機化合物の暴露が原因の一つと考えられている。室内空気質について関心が高まり、ホルムアルデヒドやトルエンなど13物質に室内濃度指針値が設定され<sup>5)</sup>、その結果これらの物質は使用量が減少し室内濃度も改善されつつある。しかしながら、指針値の設定されていない物質が代替物質として使われ、これらの室内濃度が増加する傾向にある。

北海道の住宅や学校などの建物は高气密であることから、室内空気質による健康影響が危惧されており、我々は室内空気中の各種化学物質の実態把握や低減化対策などの調査・研究を行ってきた<sup>6-11)</sup>。しかし、室内空気中には数百種類の化学物質が存在していると言われており、これらについての知見は依然として乏しい。シックハウス症候群等の室内空気に関わる疾病の原因を明らかにするために、室内で暴露する空気中化学物質の実態を未知物質を含めて詳

細に検討する必要がある。

我々は室内空気中の未規制化学物質についても検索を行っており、調査研究を進める中で、ジクロロメタンが一般の事例より一桁以上高濃度で検出された住宅を見出した。本報ではこの住宅におけるジクロロメタン濃度の経時変化、換気の効果を調べるとともにその発生源の検索を行った結果について報告する。

### 方 法

#### 1. 対象住宅と測定場所

調査対象とした4戸の住宅の内、住宅A、Bは木造在来軸組工法2階建てで、平成15年6月3日竣工、住宅C、Dは木造在来軸組工法3階建てで、Cが平成15年9月6日、Dが同年9月13日竣工である。各住宅とも24時間対応の機械換気装置を設置している。調査した部屋は住宅A、Bでは1階居間と2階寝室、住宅Cでは1階納戸、2階居間、3階洋室、住宅Dでは1階玄関ホール、2階居間、3階洋室である。

#### 2. 試 薬

ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(HCHO-DNPH)標準溶液(ホルムアルデヒドとして15  $\mu\text{g/mL}$ )、アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン標準溶液(アセトアルデヒドとして15  $\mu\text{g/mL}$ )は

スペルコ社製標準品を用いた。DNPH カートリッジはスペルコ社製、オゾンスクラバーはウォーターズ社製のものを用いた。アセトニトリルは和光純薬工業(株)製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

揮発性有機化合物 (VOC) 標準ガスは高千穂化学工業(株)製 TERRA INDOOR (38 成分, 各 1 ppm) を用いた。熱脱離型捕集管はスペルコ社製 PEJ-02 (60/80 メッシュ Carboxen B: 60/80 メッシュ Carboxen 1000) を用いた。

### 3. 熱脱離型捕集管のコンディショニング

熱脱離型捕集管 PEJ-02 はジーエルサイエンス社製サンブルチューブコンディショナー STC 353 を用いて 40 mL/min の窒素気流中 40°C (3 min)→20°C/min→110°C (30 min)→20°C/min→220°C (30 min)→20°C/min→320°C (150 min) でコンディショニングを行った。捕集管はスペルコ社製保存容器 TDS<sup>3</sup> 中で密封保存した。

### 4. 空気の捕集と分析方法

室内空気を採取する部屋はあらかじめ窓の開放等を行い 30 分間換気した後、5 時間以上室内を密閉してから試料の採取を行った。機械換気は特に断らない限り 24 時間連続して運転した。室内の捕集は各部屋の中央部で、床面から 1.2~1.5 m の高さで行った。

室内空気中アルデヒド類の捕集は吸引ポンプ (GSP-2 LFT, ガステック) にオゾンスクラバーを付けた DNPH カートリッジを接続し、流速 1.0 L/min で 30 分間吸引して行った。空気吸引後、DNPH カートリッジからアセトニトリルでアルデヒド誘導体を溶出し 5 mL にメスアップし試験液とした。試験液は HPLC で分析した。HPLC の条件は下記のとおりである。

カラムオープン：日立製作所製 L 5052

送液ポンプ：島津製作所製 LC-10 AT

検出器：島津製作所製 SPD-6 AV

データ処理装置：島津製作所製クロマトパック C-R3A

カラム：Mightysil RP-18 (4.6 mmφ×250 mm)

移動相：アセトニトリル-水 (60:40)

検出器波長：360 nm

カラム温度：37°C

注入量：2 μL

VOC の捕集は吸引ポンプ (GSP-250 FT, ガステック) に PEJ-02 チューブを接続し、流速 20 mL/min で 30 分間吸引して行った。試料は加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法 (SIM モード) で以下の条件により分析した。

加熱脱着装置：パーキンエルマー ATD400

サンプルチューブの脱着条件

脱着温度：280°C, 脱着流量：50 mL/min, 脱着時間：5 min

トラップチューブ (Air Monitoring) の脱着条件

トラップ温度：27°C, 脱着温度：330°C, 脱着流量：

10 mL/min, 脱着時間：10 min

GC/MS：島津製作所 QP 5050

カラム：Rtx-Volatiles (0.25 mm i.d.×60 m, 膜厚 1.0 μm, Restek 製)

温度：40°C (5 min)→5°C/min→220°C (5 min)

キャリアーガス：He, 120 kPa

定量は VOC 標準ガスを用いて絶対検量線法で行った。

VOC 標準ガスはジーエルサイエンス社製自動ガスサンプラー GS 5000 AS を用いて熱脱離型捕集管 PEJ-02 に導入した。各物質の定量に用いたイオンを表 1 に示した。

### 5. 発生源の簡易検索法

試験片をガラス製密封容器 (薄層クロマトグラフィー用展開槽, 110×235×210 mm, 容積 5.43 L) 中で 1 時間放置し、容器内の空気を PEJ-02 チューブに流速 20 mL/min で 30 秒間捕集し、加熱脱着-GC/MS 法により行った。

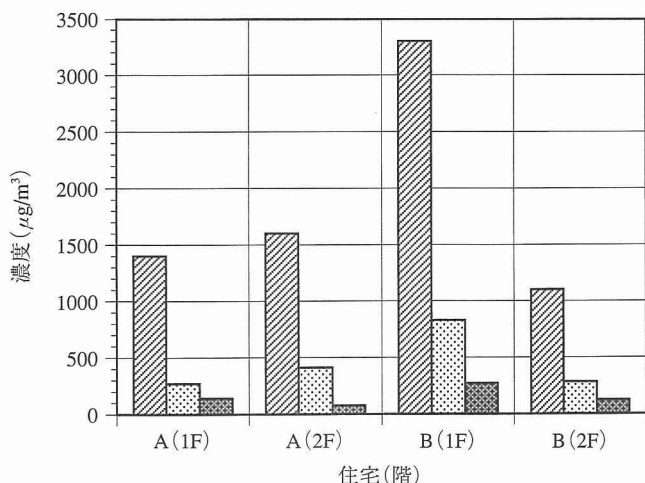
表 1 測定物質と測定イオン

化合物名	定量イオン ( <i>m/z</i> )	参照イオン ( <i>m/z</i> )
1 エタノール	45	46
2 アセトン	43	58
3 ジクロロメタン	84	86
4 ヘキサン	57	86
5 2,4-ジメチルペンタン	43	57
6 メチルエチルケトン	43	72
7 酢酸エチル	43	61
8 イソブタノール	43	41
9 クロロホルム	83	85
10 1,1,1-トリクロロエタン	97	99
11 ブタノール	56	43
12 四塩化炭素	117	119
13 1,2-ジクロロエタン	62	64
14 ベンゼン	78	77
15 ヘプタン	43	41
16 トリクロロエチレン	130	132
17 1,2-ジクロロプロパン	63	62
18 メチルイソブチルケトン	85	100
19 オクタン	57	85
20 トルエン	91	92
21 酢酸ブチル	56	73
22 テトラクロロエチレン	166	164
23 クロロジブロモメタン	129	127
24 ノナン	43	57
25 エチルベンゼン	91	106
26 <i>m/p</i> -キシレン	91	106
27 <i>o</i> -キシレン	91	106
28 スチレン	104	103
29 $\alpha$ -ピネン	93	136
30 デカン	43	85
31 1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120
32 1,2,4-トリメチルベンゼン	105	120
33 リモネン	68	136
34 1,2,3-トリメチルベンゼン	105	120
35 <i>p</i> -ジクロロベンゼン	146	148
36 ウンデカン	57	71
37 ドデカン	57	71

## 結 果

竣工直後の新築住宅A, BのVOC濃度を測定したところ、指針値の設定されているホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*p*-ジクロロベンゼン濃度は指針値を十分に下回っていたが、指針値の設定されていないアセトン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルが比較的高濃度で検出された(表2)。特にジクロロメタンは各部屋から1100~3300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度で検出された。そこで、その発生源の推定を試みることにした。

住宅A, Bに使われた建材、接着剤、塗料15種についてガラス製密封容器を用いた簡易チャンバー法で調べた。すなわち、試験片の適当量をガラス製密封容器中に1時間放置し、容器内の気中濃度を測定しジクロロメタン放散量の指標とした。表3に示したように積層材(LVL)から高濃度(1000  $\mu\text{g}/\text{L}$ 以上)のジクロロメタンが放散していることが明らかになった。住宅A, Bで用いられた可能性のある積層材2種類に使用されている接着剤7種について同様の方法でジクロロメタンを調べたが、いずれからも検出されなかった。そこで、積層材の用途別にジクロロメタン放散量を調べたところ、土台と通し柱に使われていた積層材から高濃度で検出された。メーカーからの聞き取りにより、これらの積層材は防腐剤を加圧注入する際にジクロロメタンを使用していることが判明した。防腐剤を加圧注入していない積層材からはジクロロメタンは検出されなかった。以上の結果から、住宅A, Bから検出された高濃度のジクロロメタンは土台と通し柱に使われていた積層材に主として由来すると推定された。



■ 6月6日    ▨ 7月18日    ■ 9月9日

図1 ジクロロメタン濃度の経時変化

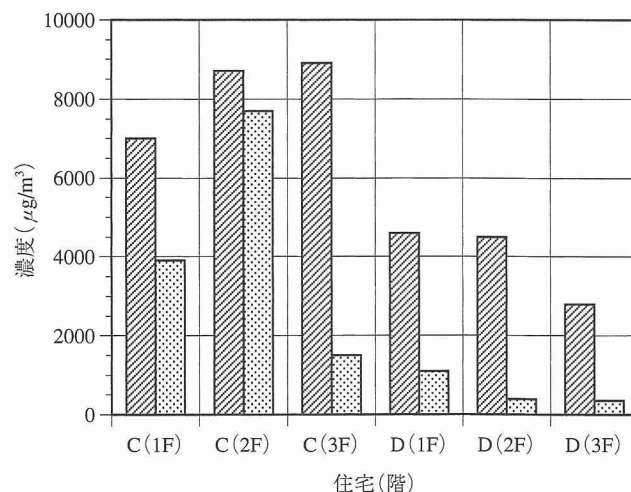
A(1F): 住宅A(1階居間), A(2F): 住宅A(2階寝室)  
B(1F): 住宅B(1階居間), B(2F): 住宅B(2階寝室)

室内空气中化学物質の濃度を低減化させるためには一般的に竣工から入居までの養生期間を十分に取ることと、換気を励行することが重要である。そこで、ジクロロメタン低減化対策のために、ジクロロメタン濃度の経時変化と換気の効果調べた。住宅A, Bで換気装置を24時間作動させジクロロメタンの室内での減衰の様子を調べたところ、1ヵ月半で濃度は1/4~1/5に、3ヵ月で1/10~1/20に減少した(図1)。

また、ジクロロメタン濃度に与える換気の影響を調べるために機械換気を停止及び作動させた条件で比較した。測定対象とした住宅C, Dは住宅A, Bと同様な材料を用いた住宅である。換気停止状態での測定は測定前々日に機械換気を停止し、測定日前日夕方30分間窓開け換気をし、その後5時間以上密閉してから測定した。測定終了後、窓開け換気を30分間行い、換気装置を作動させてから5時間以上密閉し、換気作動状態での測定をした。図2に示したように換気を停止した状態ではいずれの住宅でもジクロロメタン濃度は非常に高く、住宅Cでは7000~8900  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、住宅Dでは2800~4600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。住宅Dでは換気を作動させることにより1/4~1/10に減少したが、住宅Cでは換気の効果は各階(部屋)により大きな差が見られ3F(洋室)では1/6、1F(納戸)では1/2に減少したが、2F(居間)では1割程度しか減少せず、部屋による換気のばらつきが推定された。

## 考 察

今回の調査で住宅の室内空気から高濃度のジクロロメタンが検出された。ジクロロメタンは室内空气中濃度の指針値は設定されていない。しかしながら、ジクロロメタンは



■ 9月24日(換気停止)    ▨ 9月25日(換気作動)

図2 ジクロロメタン濃度に対する換気の効果

C(1F): 住宅C(1階納戸), C(2F): 住宅C(2階居間), C(3F): 住宅C(3階洋室)  
D(1F): 住宅D(1階玄関ホール), D(2F): 住宅D(2階居間), D(3F): 住宅D(3階洋室)

表2 新築住宅A, Bの室内空气中化学物質濃度

1) VOC 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

測定場所		住宅A		住宅B		指針値 <sup>5)</sup>
		1 F居間	2 F寝室	1 F居間	2 F寝室	
測定日		H 15.6.6	H 15.6.6	H 15.6.6	H 15.6.6	
温度 (°C)		25.5	25.2	25.5	25.5	
湿度 (%)		44	47	42	40	
測定開始時刻		11:30	11:30	10:50	10:45	
1	エタノール	45	35	120	37	
2	アセトン	100	98	290	60	
3	ジクロロメタン	1400	1600	3300	1100	
4	ヘキサン	n.d.	n.d.	1.0	n.d.	
5	2,4-ジメチルペンタン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
6	メチルエチルケトン	55	59	220	41	
7	酢酸エチル	64	38	530	32	
8	イソブタノール	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
9	クロロホルム	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
10	1,1,1-トリクロロエタン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
11	ブタノール	2.2	2.3	1.7	n.d.	
12	四塩化炭素	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
13	1,2-ジクロロエタン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
14	ベンゼン	n.d.	n.d.	1.0	n.d.	
15	ヘプタン	110	140	3.8	1.1	
16	トリクロロエチレン	1.4	1.6	2.3	n.d.	
17	1,2-ジクロロプロパン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
18	メチルイソブチルケトン	32	37	68	32	
19	オクタン	4.7	7.6	2.2	1.0	
20	トルエン	78	46	150	18	
21	酢酸ブチル	66	24	190	36	
22	テトラクロロエチレン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
23	クロロジブロモメタン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
24	ノナン	28	49	12	2.9	
25	エチルベンゼン	42	22	34	5.6	
26	<i>m/p</i> -キシレン	44	33	35	6.6	
27	<i>o</i> -キシレン	17	15	13	2.9	
28	スチレン	4.2	1.9	5.9	5.1	
29	$\alpha$ -ピネン	110	72	120	50	
30	デカン	68	110	12	17	
31	1,3,5-トリメチルベンゼン	5.6	7.7	6.5	1.6	
32	1,2,4-トリメチルベンゼン	17	25	20	5.5	
33	リモネン	12	23	15	8.1	
34	1,2,3-トリメチルベンゼン	4.7	7.1	5.5	1.9	
35	<i>p</i> -ジクロロベンゼン	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

n.d.<1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 2) ホルムアルデヒド等濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

1	ホルムアルデヒド	25	29	33	34	100
2	アセトアルデヒド	26	37	40	26	48

マウスの吸入暴露で肺と肝臓に明らかな発ガン性を示し、IARCではGroup 2 B (ヒトで発ガンの可能性あり) に分類されている<sup>12)</sup>。また、発ガン以外の影響としては中枢神経に対する麻酔作用があり、高濃度吸収の場合にヒトで精巢毒性を発揮する可能性が示唆されている<sup>13,14)</sup>。環境省は平成13年4月20日付けでジクロロメタンの大気汚染に係

る環境基準について告示し、1年平均値で150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下に定め、大気環境の監視を実施していくこととした。

居住環境における揮発性有機化合物の全国調査 (厚生省) でも平成9年度においてジクロロメタンが最高値154  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  検出されている<sup>15)</sup>。今回我々の調査で大気環境基準 (150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) をはるかに超える高濃度のジクロロメタ

表3 ジクロロメタン発生源の検索

番号	一般名	用途・材質	放散の有無*
1	塗料	木材用防水塗料	—
2	接着剤	木工用・酢ビ樹脂系	—
3	接着剤	木質床材施行用・ウレタン樹脂系	—
4	接着剤	木工用・酢ビ樹脂系	—
5	シリコンシーラント		—
6	下地材	床用	+
7	石膏ボード	壁、天井のクロスの下地	—
8	硬質ウレタン		—
9	キッチンの部材	キッチン用	—
10	ツーバイ材	柱用ランバー材・SPF（マツ）	+
11	内装材用板		±
12	防腐剤	現場塗布用	—
13	無垢材	ツーバイ用土台・ツガ（薬剤注入）	—
14	無垢材	在来用土台・ツガ（薬剤注入）	—
15	積層材（LVL）	柱用・ラジアータパイン	+++

\*：ガラス製密封容器を用いる簡易チャンバー法により検出した。

—：<0.1 µg/L, ±：0.1～1 µg/L, +：1～10 µg/L, ++：10～100 µg/L, +++：>100 µg/L

ンが新築住宅の室内空気から検出された。ジクロロメタンは揮発性が高く、機械換気を作動させた条件では急激に濃度が低下した。しかし、調査した住宅2軒4室中3室においては大気環境基準以下になるのに3ヵ月を要し、1室では3ヵ月経過後も大気環境基準の1.8倍を示していた。また、換気の効果を調べるために、換気停止状態と換気作動状態においてジクロロメタン濃度を比較した。その結果、換気装置の作動により換気が有効に行われていればジクロロメタン低減効果は大きく、停止状態の1/10程度に低下した部屋があったが、一方では1割程度しか濃度が低下しない部屋もあった。

ジクロロメタンは一般的に行われている室内空気中化学物質分析法である溶媒抽出法では分析の難しい物質であり、加熱脱着法や容器捕集法（キャニスター法）でのみ測定が可能のため測定例は必ずしも多くない。ジクロロメタンの住宅内での汚染実態を把握するためには測定事例を増やす必要がある。ジクロロメタンは塗料、ニス、塗料剥離剤、ウレタン発泡助剤、低沸点用有機溶剤、ラッカー用、繊維物及び皮革用などその用途は多岐に渡る。トルエン、キシレンの代替物質としてジクロロメタン使用量が今後増加すると新たな健康被害が生じるおそれがあり、早期の室内空気中指針値の策定が望まれる。

本研究では発生源の検索にガラス製密封容器を用いた。化学物質の放散量の精密な測定をするためにはチャンバー法が開発されているが<sup>16)</sup>、分析に時間がかかり多数の試料の検索には適さない。ガラス製密封容器中での採取と加熱脱着—GC/MS法と組み合わせた本法では試料採取と分析を交互に行うことにより1試料当たり約1時間で信頼性の

高い分析結果を出すことが可能であり、発生源検索の目的に活用することできると考えられる。

## 要 約

新築住宅の室内空気から指針値の設定されていないジクロロメタンが高濃度で検出された。ガラス製密封容器を用いた簡易チャンバーにより発生源を検索した結果、土台や通し柱に使用されている積層材がジクロロメタンの発生源であることが明らかになった。メーカーからの聞き取りにより、防腐剤を加圧注入する際にジクロロメタンを使用していたことが判明した。

濃度の経時変化、換気の効果を調べた結果、①ジクロロメタンは経時的に減少することから竣工後入居までの養生期間を十分に取ること、②換気を行うことは濃度低減化のために効果はあることが明らかになった。しかしながら、竣工後3ヵ月を経ても大気環境基準を超える住宅があったことから発生源であるジクロロメタン使用の制限が重要であり、早期の指針値の設定が望まれる。

本研究は平成15年度から開始された重点領域特別研究「室内空気質についての予防医学的研究と化学物質過敏症の遺伝子診断法の開発」の一環として行われたことを付記する。終りに臨み、本調査研究にご協力頂いた方々に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 快適で健康的な住宅に関する検討会議編：快適で健康的な住宅に関するガイドライン、ぎょうせい、東京、1999、

p.3

- 2) 日本建築学会編：シックハウス辞典，技法堂出版，東京，2001，p.2
- 3) 安藤正典：室内空気汚染と化学物質，化学工業日報社，東京，2002，p.61
- 4) 室内空気質健康影響研究会編：室内空気質と健康影響，ぎょうせい，東京，2004，p.4
- 5) 厚生省シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会：「室内空気質に係わるガイドライン」，厚生省生活衛生局生活化学安全対策室，2000
- 6) 小林 智，相馬悠子，神 和夫，堀 義宏：道衛研所報，53，1（2003）
- 7) 武内伸治，小林 智，神 和夫：道衛研所報，53，45（2003）
- 8) 西條泰明，岸 玲子，佐田文宏，片倉洋子，浦嶋幸雄，畠山亜希子，向原紀彦，小林 智，神 和夫，飯倉洋治：日本公衆衛生雑誌，49，1169（2002）
- 9) 小林 智，神 和夫，小川 広，桂 英二，入江雄司，福島 明：室内環境学会誌，1（2），93（1998）
- 10) 小林 智，神 和夫，桂 英二，武内伸治，小川 広，黄昶寿，内見裕聡，横山真太郎：室内環境学会誌，2（1），80（1999）
- 11) 小林 智，桂 英二，武内伸治，神 和夫，小川 広：室内環境学会誌，3（2），58（2000）
- 12) IARC Monographs：Programme on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans，71，251（1999）
- 13) 通商産業省基礎産業局化学物質管理課監修：化学物質ハザード・データ集，第一法規出版，東京，1998，p.41
- 14) 環境省報道発表資料，平成13年4月20日
- 15) 厚生省：居住環境内における揮発性有機化合物の全国実態調査，平成11年，p.41
- 16) JIS A 1901 建築材料の揮発性有機化合物（VOC），ホルムアルデヒド及びカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法，日本規格協会，東京，2003